

PCT/JP 2004/015366

25.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 3 3 8 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 6 3 3 8 7]

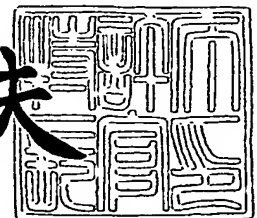
出 願 人 新日本石油株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 3 0 6 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 P031471
【提出日】 平成15年10月23日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01G 9/058
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 猪飼 慶三
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 尾野 秀樹
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 水田 美能
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 新日本石油株式会社内
 【氏名】 北嶋 栄二
【特許出願人】
 【識別番号】 000004444
 【氏名又は名称】 新日本石油株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123788
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
 【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088328
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 金田 暢之
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106297
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 克博
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石橋 政幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 201087
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

表面官能基量が 0.2 mmol/g を超え 2 mmol/g 未満であり、かつ、
表面カルボキシル基量が 0.1 mmol/g 未満である
ことを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

【請求項 2】

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含み、
活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該微結晶炭素の (002) 面のピーク面積を A [強度/g] で表し、
窒素ガス吸着法により求められる比表面積を S [m^2/g] で表したとき、
次式 (I) および (II) の関係が成り立つ請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

【数 1】

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [(強度/g) } \cdot \text{ (m}^2/\text{g)}] \quad \cdots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2/\text{g]} < S < 2400 \text{ [m}^2/\text{g]} \quad \cdots \text{ (II)}$$

【請求項 3】

一対の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、
該一対の電極の少なくとも一方が請求項 1 または 2 記載の活性炭を含むことを特徴とする
電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】

易黒鉛化性炭素にアルカリ金属化合物を混合し、不活性ガス雰囲気下に 600°C を超え
 800°C 未満に加熱することにより活性炭を得る賦活工程を有する
ことを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法。

【請求項 5】

さらに、前記活性炭からアルカリ金属元素を除去するアルカリ除去工程と、
該アルカリ除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に 400°C を超え前記賦活工程の
温度未満に加熱する熱処理工程と
を有する請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記易黒鉛化性炭素が石油コークスである請求項 4 または 5 記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ、その電極用活性炭とその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層キャパシタに関し、また電気二重層キャパシタの電極に用いられる活性炭に関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタの電極として、炭素材料を主要な構成要素とする炭素電極が用いられており、この炭素材料としては活性炭が知られている。活性炭は、コークスやピッチなどの石炭・石油系原料由来の炭素源、フェノール樹脂などの合成高分子系炭素源、あるいは植物由来の炭素源を炭素化し、賦活処理して得ることができる。

【0003】

さて、従来の電気二重層キャパシタでは、通電を行うと内部にガスが発生し、発生したガスによって電気二重層キャパシタ内の圧力が上昇し、構造が歪む場合があることが知られている。

【0004】

特許文献1（特開2003-243265号公報）には、キャパシタ素子内部に発生するガス量を抑え、長期信頼性の優れた電気二重層キャパシタを得ることを課題として、活性炭粉末、導電材粉末及びバインダを含む分極性電極層と、金属箔からなる集電体箔が一体化されたシート状分極性電極と電解液の接触面で形成された電気二重層キャパシタにおいて、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量を $1000\mu\text{mol/g}$ 以下とする電気二重層キャパシタが開示されている。

【特許文献1】特開2003-243265号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討によると、電気二重層キャパシタの炭素電極に用いる活性炭として石油コークス由来の活性炭を用いた場合、例えばフェノール樹脂由来の活性炭を用いた場合に比べて通電によるガス発生が多い。そして、特にこのような場合では、ガス発生を従来よりさらに抑制可能な技術が求められる。

【0006】

本発明の目的は、通電によるガス発生を優れて抑制できる電気二重層キャパシタ電極用の活性炭を提供することであり、このような活性炭を製造するに好適な方法を提供することである。

【0007】

本発明の別の目的は、このようなガス発生が優れて抑制された、長期信頼性に優れる電気二重層キャパシタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、活性炭表面に存在する表面官能基の量だけでなく、表面官能基のうちのカルボキシル基の量も通電時のガス発生に大きく影響すること、また、結晶性が高く表面積の大きな活性炭が通電時にガスを多く発生することを見出し、活性炭に含まれる結晶の(002)面のピーク面積と活性炭の比表面積の積がガス発生量と正の相関を有することを見出した。本発明はこれらの知見に基づいてなされたものである。

【0009】

本発明により、表面官能基量が 0.2mmol/g を超え 2mmol/g 未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が 0.1mmol/g 未満である

ことを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭が提供される。

【0010】

この活性炭において、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含み、活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該微結晶炭素の(002)面のピーク面積をA[強度/g]で表し、窒素ガス吸着法により求められる比表面積をS[m²/g]で表したとき、次式(I)および(II)の関係が成り立つことが好ましい。

【0011】

【数1】

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [(強度/g) } \cdot \text{ (m}^2\text{/g)] } \quad \cdots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2\text{/g]} < S < 2400 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad \cdots \text{ (II)}$$

本発明により、一对の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、該一对の電極の少なくとも一方が上記活性炭を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタが提供される。

【0012】

本発明により、易黒鉛化性炭素にアルカリ金属化合物を混合し、不活性ガス雰囲気下に600℃を超え800℃未満に加熱することにより活性炭を得る賦活工程を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法が提供される。

【0013】

この製造方法において、さらに、前記活性炭からアルカリ金属元素を除去するアルカリ除去工程と、
該アルカリ除去工程を経た活性炭を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え前記賦活工程の温度未満に加熱する熱処理工程と
を有することが好ましい。

【0014】

上記方法において、前記易黒鉛化性炭素が石油コークスであることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、通電によるガス発生が優れて抑制された電気二重層キャパシタ電極用の活性炭が提供される。この活性炭においては、石油コークスなどの易黒鉛化性炭素を原料とした場合であってもガス発生が抑制される。

【0016】

本発明によれば、石油コークスなどの易黒鉛化性炭素を原料とした場合でもガス発生が僅かな活性炭を得ることのできる電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法が提供される。

【0017】

本発明によれば、ガス発生が優れて抑制された、長期信頼性に優れる電気二重層キャパシタが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

表面官能基量が0.2mmol/gを超え2mmol/g未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が0.1mmol/g未満である活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタは、通電によるガス発生が僅かである。

【0019】

一般に、炭素材料の表面に存在する官能基は、主として有機化学的な手法によって、その構造が研究されており、下に示す化学式(a)～(d)に示したような構造であるとされている。(例えば、炭素材料学会編「改訂 炭素材料入門」P.187などを参照。)

本発明における表面官能基量としては、これら表面官能基のうち、酸性を示すもの(カ

ルボニルまたはキノン基を除く。) について定量を行えば足りる。

【0020】

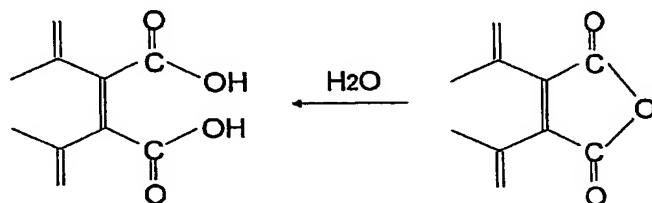
表面官能基の定量方法としては、酸性を示す表面官能基を各種アルカリで中和することにより、その量を定量することができる。Boehm, H. P. が提案しているように、[Boehm, H. P.: Adv. In Catalysis., 16, 198 (1996)], NaHCO_3 を用いると最も酸性の強いカルボキシル基が、 Na_2CO_3 を用いるとカルボキシル基と弱酸のラクトン型カルボキシル基が、 NaOH を用いるとカルボキシル基とラクトン型カルボキシル基とフェノール性水酸基が、それぞれ定量できる。これらより、カルボキシル基、ラクトン型カルボキシル基、フェノール性水酸基の量を個別に算出することができる。

【0021】

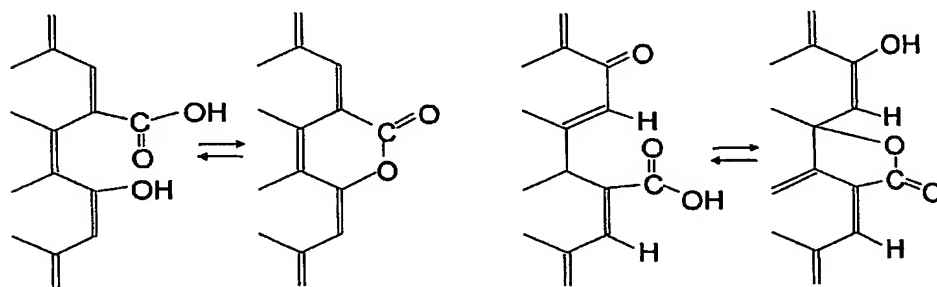
表面カルボキシル基とは、活性炭の表面（細孔表面を含む）に存在するカルボキシル基をいい、式 (a) のような形態で存在する。本発明でいうカルボキシル基には式 (b) に示されるラクトン型カルボキシル基は含まない。なお式 (c) はフェノール性水酸基の形態を示す。

【0022】

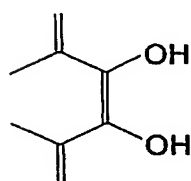
【化1】



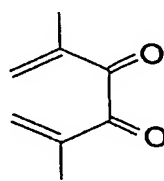
(a)カルボキシル基（および無水カルボン酸基）



(b)ラクトン型カルボキシル基（およびラクトン基）



(c)フェノール性水酸基



(d)カルボニル基あるいはキノン基

表面官能基の量は、理想的には 0 mmol/g が望ましいが、炭素骨格の終端部分には必ず表面官能基が存在し、その量は、表面積の大きい活性炭では、 0.2 mmol/g を超える場合が多く、製造容易性の観点からこの範囲が好ましい。表面官能基量が 2 mmol/g 未満であると、特定の表面カルボキシル基量とともに、通電時のガス発生を優れて

抑制することができる。

【0023】

表面カルボキシル基の量が 0.1 mmol/g 未満 (0 mmol/g を含む。表面にカルボキシル基が存在しなくてもよい。)、好ましくは 0.05 mmol/g 未満であると、特定の表面官能基量とともに、通電時のガス発生を優れて抑制することができる。

【0024】

また、このような活性炭において、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含み、活性炭の単位質量あたりに換算した、X線回折法により求められる該結晶子の (002) 面のピーク面積を A [強度/g] で表し、窒素ガス吸着法により求められる比表面積を S [m^2/g] で表したとき、式 (I) および (II) が成り立つ活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタは、通電によるガス発生がより一層僅かである。

【0025】

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素とは、炭素六員環の縮合層が、黒鉛のような規則的積層と異なり、黒鉛に類似してはいるが不規則な積層をしているものを言う。(例えば、[J. Bischoe and B. E. Warren, J. Appl. Phys. , 13, 364 (1942)] を参照。)

X線回折法により求められる該結晶子の (002) 面のピーク面積 A [強度/g] とは、下記条件の測定で得られたピーク面積の強度を、測定用サンプルホルダーに充填した活性炭の質量で割って、活性炭の単位質量あたりのピーク面積強度に換算した値である。

〈X線回折測定条件〉

- ・ X線源: $\text{CuK}\alpha$ 、50KV、300mA
- ・ 測定範囲: $2\theta = 10$ から 90 deg
- ・ 走査速度: 1 deg/min
- ・ スリット: $\text{DS} = 1/2 \text{ deg}$ 、 $\text{SS} = 1/2 \text{ deg}$ 、 $\text{RS} = 0.15 \text{ mm}$
- ・ サンプルホルダー: 直径 46mm 厚さ 3mm の円柱形ガラス板の中央に、直径 26mm 深さ 0.5mm のくぼみを掘ったもの (くぼみに、活性炭サンプルを充填する)。

【0026】

窒素ガス吸着法により求められる比表面積 S [m^2/g] とは、窒素ガスを吸着剤に用いた BET 法により求めた表面積を、活性炭の単位質量あたりに換算した値である。

【0027】

$A \times S$ (結晶寄与度とよぶ。) が 4.0×10^{10} [(強度/g) \cdot (m^2/g)] 未満、より好ましくは 2.5×10^{10} [(強度/g) \cdot (m^2/g)] 未満であると、特定の比表面積とともに、通電時のガス発生を優れて抑制できる。

【0028】

比表面積 S が好ましくは 2400 [m^2/g] より小さいと、より好ましくは 2000 [m^2/g] より小さいと、特定の結晶寄与度とともに、通電時のガス発生を優れて抑制できる。

【0029】

比表面積 S を好ましくは 1300 [m^2/g] より大きく、より好ましくは 1500 [m^2/g] より大きくすることにより、この活性炭を用いて得られる電気二重層キャパシタの静電容量を高くすることができる。

【0030】

通電中のガス発生は、活性炭の表面に存在する官能基に起因すると考えられ、官能基の中でも特にカルボキシル基の影響が強いと考えられる。よって、まず表面カルボキシル基の量を抑制することが必要である。一方、当該活性炭は、非晶質炭素中に黒鉛類似構造を有する結晶子が分散した構造を有すると考えられ、結晶子の端部は、尖った構造と推定することができる。尖った構造は、電界が集中して放電が起きやすい部分であり、電気化学反応が起こりやすい部分であると言える。従って、露出している結晶子端部が多いほど電気化学反応によるガス発生が多くなる。つまり活性炭の結晶性が高く比表面積が大きいとガス発生が多くなる。よって、結晶性 (前述のピーク面積 A で表現される) と比表面積 S

との積 $A \cdot S$ を特定の範囲とすることは、ガス発生を引き起こす露出結晶子端部の量を制御することに繋がる。

【0031】

〔電気二重層キャパシタ〕

一对の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、一对の電極の少なくとも一方が上記本発明の活性炭を含む構成によって、ガス発生が抑えられ長期信頼性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができるが、ガス発生抑制と長期信頼性を一層優れたものにする観点から、一对の電極の両方が上記本発明の活性炭を含むことが好ましい。

【0032】

電気二重層キャパシタ用電極は、上記活性炭を用い、公知の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法によって製造することができる。例えば、上記活性炭に結合材、導電材を加えて構成することができる。結合材としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等が使用されるが、なかでもポリテトラフルオロエチレンは混練時に繊維状となって活性炭と導電材を強固に結合するとともに、活性炭の細孔を閉塞することが無いことから好ましい。

。

【0033】

導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックの導電性カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、アルミニウム、ニッケル等の金属繊維を用いることができるが、少量で効果的に導電性が向上するアセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。電極は上記活性炭、導電材、結合材を公知の方法により成型することで製造される。例えば、活性炭とカーボンブラックの混合物にポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成型、ロール成型し得られる。また、上記混合物をスラリー状にしてからコーティングすることで薄い塗布膜とする方法、シート状または板状の成型体の何れであっても良い。

【0034】

また、本発明の電気二重層キャパシタに用いる電解液には、公知の電気二重層キャパシタに用いられている電解液を使用することができる。ただし、水系のものは電気化学的に分解電圧が低いことにより、キャパシタの耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒系（非水系）電解液であることが好ましい。

【0035】

電解液の種類は特に限定されないが、一般的には溶質の溶解度、解離度、液の粘性を考慮して選択され、高導電率でかつ高電位窓（分解開始電圧が高い）の電解液であることが望ましい。例えば、代表的な例としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトのような4級アンモニウム塩を、プロピレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、アセトニトリルなどの有機溶媒に溶解したものが使用される。

【0036】

本発明の電気二重層キャパシタの構造については公知の電気二重層キャパシタの構造を適宜採用することができる。

【0037】

前記本発明の活性炭であって易黒鉛化性炭素由来の活性炭を電極に用いることにより内部抵抗の低い電気二重層キャパシタを得ることができる。

【0038】

〔活性炭の製造〕

易黒鉛化性炭素にアルカリ金属化合物を混合し、不活性ガス雰囲気下に600℃を超え800℃未満に加熱することにより活性炭を得る賦活工程を有する電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法により、本発明の活性炭を好適に得ることができる。

【0039】

一般に炭素材料は、3000℃程度の高温に加熱した場合に黒鉛構造となる易黒鉛化炭素と完全に黒鉛構造にならない難黒鉛化炭素に大別される。このうち易黒鉛化性炭素は本

発明の活性炭の原料として好適であり、特に電気二重層キャパシタの内部抵抗の観点から好適である。

【0040】

易黒鉛化性炭素は、例えば、塩化ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリルなどの脂肪族系高分子化合物のほか、タール、メゾフェースピッチ、ポリイミドなどの芳香族系高分子化合物を、約800℃以下で焼成処理することによって得ることができる。また、石油系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ材料を焼成処理して得られる石油コークスや石炭コークスも易黒鉛化性炭素として用いることができる。なかでも、コストの観点および電気二重層キャパシタにしたときの内部抵抗の観点から石油コークスが好ましい。

【0041】

賦活工程における賦活反応に使用するアルカリ金属化合物としては、例えば、KOH、NaOH、RbOH、CsOH等のアルカリ金属水酸化物が挙げられる。なかでも賦活効果の観点からKOHが好ましい。

【0042】

アルカリ金属化合物の使用量は、活性炭製造のためのアルカリ賦活において公知の範囲から適宜選ぶことができるが、賦活の進行度の観点から易黒鉛化性炭素に対して質量基準で1倍以上とすることが好ましく、経済性の観点から3倍未満とすることが好ましい。

【0043】

本発明において、不活性ガスとしては、希ガスや窒素ガスを用いることができる。

【0044】

賦活工程では、易黒鉛化性炭素にアルカリ金属化合物を混合し、600℃を超え800℃未満に加熱する。800℃未満とすることで、アルカリ金属化合物の蒸発を抑え、アルカリ金属化合物による汚染を効果的に防ぐことができる。また600℃を超える温度とすることで、電気二重層キャパシタ用の活性炭として望ましい表面積を得ることができる。

【0045】

賦活工程に加え、さらに、前記賦活された易黒鉛化性炭素からアルカリ金属元素を除去するアルカリ除去工程を行うことが、活性炭中にアルカリ金属が不純物として残留することを防止する観点から好ましい。

【0046】

アルカリ金属元素の除去は、活性炭の製造方法において公知の方法で行うことができ、例えばアルカリ賦活で得られた活性炭を二酸化炭素中で300℃程度に加熱したり、水洗したりしてアルカリ金属化合物を失活させた後、酸洗や水洗することによって行うことができる。

【0047】

さらに、アルカリ金属元素が除去された易黒鉛化性炭素を不活性ガス雰囲気下に400℃を超え、賦活工程の温度未満に加熱する熱処理工程とを行うことが、表面官能基量、特に表面カルボキシル基量を低減する観点から好ましい。400℃を超える温度とすることで表面官能基、特にカルボキシル基を除去する効果が高くなる。また、賦活工程の温度未満とすることで、賦活反応で生成した細孔を維持できる。この観点から、賦活温度より低い温度とすることが好ましく、賦活温度より50℃以上低い温度とすることがより好ましい。

【実施例】

【0048】

(実施例1)

〔活性炭の製造〕

活性炭の原料として石油コークス粒子（粒径0.2mm以下）を用いた。この石油コークス粒子1質量部と、水酸化カリウム（KOH）ペレットを2.5質量部とを混合し、ニッケル製反応容器に入れ、窒素気流下750℃で1時間加熱し、賦活を行った。

【0049】

賦活工程の後、反応容器内部の反応混合物を300℃まで冷却し、窒素に替えて二酸化

炭素を流し、金属カリウムを失活させた。次いで、反応混合物を水に入れることによって金属カリウムをさらに失活させた。この後、反応混合物を塩酸で洗浄し、洗液が中性になるまで水洗を繰り返した。

【0050】

この反応混合物を減圧下120℃に加熱して乾燥させた。

【0051】

得られた活性炭を、窒素気流下に700℃まで加熱して熱処理した。

【0052】

〔表面官能基量の測定〕

熱処理後の活性炭(1g)に、0.1N(規定) NaHCO_3 水溶液(50mL)を加えて48時間振盪した。これをろ過し、ろ液を10mL採取し、水50mLに入れ、0.1N(規定) HCl 水溶液で逆滴定した。滴定量から、表面カルボキシル基量を求めた。同様に、振盪液に0.1N(規定) Na_2CO_3 水溶液(50mL)を用いることで、表面カルボキシル基+表面ラクトン型カルボキシル基の量を求めた。さらに、同様に、振盪液に0.1N(規定) NaOH 水溶液(50mL)を用いることで、表面カルボキシル基+表面ラクトン型カルボキシル基+フェノール性水酸基の量を求めた。

【0053】

〔比表面積および(002)面ピーク面積の測定〕

熱処理後の活性炭について、BET法により表面積を測定し、活性炭単位質量あたりに換算し、比表面積 $S [\text{m}^2/\text{g}]$ を求めた。

【0054】

また、熱処理後の活性炭について、X線回折法にて(002)面のピーク面積を求め、活性炭単位質量あたりに換算して前記A[強度/g]を求めた。

【0055】

AにSを乗じて、 $A \times S$ (結晶寄与度と呼ぶ)を求めた。

【0056】

〔電気二重層キャパシタの作製と評価〕

＜電極の作製＞

活性炭0.8g、ケッチェンブラック0.1g、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)0.1gを乳鉢にて混合・混練して一体化させた。左記の混合物を0.1mm厚のトリアセートフィルム2枚の間に挟み、幅160mm、上下ロール間隔0.7mm、加圧力235kgf/cm²(23.0MPa)としたニップロールの間に20回通して圧延した。圧延したシートから直径16mmの円形を2枚打ち抜き、炭素電極とした。炭素電極は真空乾燥機にて120℃、2時間乾燥した。

【0057】

＜電気二重層キャパシタの作製＞

電解液(1M $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4/\text{PC}$:プロピレンカーボネイト中に $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ を1mol/L溶解させたもの。 Et はエチル基、 Me はメチル基を示す。)を含浸させた2枚の炭素電極間に厚さ50 μm セルローズ製セパレータを挟み、直径20mmのSUS316製コインセルの中に封入した。この際、厚さ20 μm アルミ箔表面に集電体用カーボン塗料を塗布したものを集電体として、炭素電極とセルとの間に、塗料側を炭素電極に面するように挟んだ。

【0058】

上記のようにして作製した電気二重層キャパシタセルに、2.7Vの電圧を印加しながら60℃の恒温槽にて200時間放置した。

【0059】

歪みゲージを用いて電気二重層キャパシタの膨れ具合を測定し、下式により電気二重層キャパシタの歪量を求めた。

【0060】

【数 2】

電気二重層キャパシタの歪量

=歪みゲージ歪量 [$\mu\epsilon$] / 電極活性炭質量 [g]

以上の結果を表 1 にまとめる。

【0061】

(実施例 2)

賦活工程で、石油コークス粒子 1 質量部と、水酸化カリウム (KOH) ペレットを 1.5 質量部と水酸化ナトリウム (NaOH) ペレットを 1 質量部とを混合し、賦活温度を 700℃にした以外は実施例 1 と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0062】

(実施例 3)

賦活温度を 700℃にした以外は実施例 1 と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0063】

(実施例 4)

熱処理温度を 600℃にした以外は実施例 1 と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0064】

(実施例 5)

賦活反応で、石油コークス粒子 1 質量部と、水酸化カリウム (KOH) ペレットを 1.5 質量部と水酸化ナトリウム (NaOH) ペレットを 1 質量部とを混合し、賦活温度を 650℃にした以外は実施例 1 と同様にして、活性炭および電気二重層キャパシタを作成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0065】

【表 1】

表 1

実施例 No.	表面官能基量(mmol/g)				A × S 10 ¹⁰ 強度 m ² /g ²			活性炭量 μ ε /mg	活性炭容量 F/cc-carbon
	カルボキシル基	アミノ型 カルボキシル基	フェノール性 水酸基	合計					
1	0.007	0.220	0.360	0.587	8.73	1890	1.65	2.82	34.9
2	0.074	0.167	0.749	0.990	8.64	1953	1.69	2.83	30.9
3	0.003	0.232	0.476	0.711	12.0	1930	2.32	3.38	30.3
4	0.070	0.247	0.535	0.852	11.4	1925	2.19	2.99	32.2
5	0	0.100	0.224	0.324	19.7	1383	2.72	3.99	31.6

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通電によるガス発生が抑制され長期信頼性に優れる電気二重層キャパシタを提供し、このようなキャパシタの電極用に好適な活性炭とその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面官能基量が 0.2 mmol/g を超え 2 mmol/g 未満であり、かつ、表面カルボキシル基量が 0.1 mmol/g 未満である電気二重層キャパシタ電極用活性炭。一对の電極と電解液とを有する電気二重層キャパシタにおいて、一对の電極の少なくとも一方が前記活性炭を含む。易黒鉛化性炭素にアルカリ金属化合物を混合し、不活性ガス雰囲気下に 600°C を超え 800°C 未満に加熱することにより活性炭を得る賦活工程を有する電気二重層キャパシタ電極用活性炭の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 3 3 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.